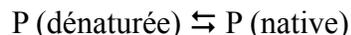


- 1) Connaissant le moyen de transport des protons dans l'eau, expliquez pourquoi la mobilité de  $H^+$  dans la glace n'est inférieure que d'un ordre de grandeur par rapport à sa mobilité dans l'eau liquide alors que la mobilité de  $Na^+$  dans NaCl solide est égale à zéro.
- 2) Le volume d'une cellule bactérienne typique est de l'ordre de  $1,0 \mu m^3$ . À pH 7, quel est le nombre de protons contenus dans la cellule bactérienne? Une cellule bactérienne contient des milliers de macromolécules, telles que des protéines et des acides nucléiques, chacune portant de très nombreux groupes ionisables. Qu'apporte votre résultat à l'idée courante que les groupes ionisables baignent continuellement dans les ions  $H^+$  et  $OH^-$ .
- 3) Calculez le pH de
  - a) HCl 0,01 M
  - b) NaOH 0,1 M
  - c)  $HNO_3$  0,03 mM
  - d)  $HClO_4$  0,5 nM
  - e) KOH 0,02  $\mu M$
- 4) La différence de pH entre le côté interne et le côté externe de la membrane interne mitochondriale est de 1,4 unités de pH (extérieur acide). Si le potentiel de membrane est égal à 0,06 V (intérieur négatif), quelle est l'énergie libre libérée par le retour de 1 mol de protons à travers la membrane? Combien de protons doivent être transportés pour que l'énergie libre accompagnant ce transport soit suffisante pour la synthèse de 1 mol d'ATP (en se plaçant dans les conditions biochimiques standard)?
- 5) Les formes natives et dénaturées d'une protéine (P) sont en équilibre comme suit :



Pour une solution donnée de la protéine ribonucléase A, dont la concentration en protéine totale est de 2,0 mM, les concentrations des formes dénaturées et natives sont données dans le tableau suivant :

T (°C)	$[P_{\text{dénaturée}}]$ (mM)	$[P_{\text{native}}]$ (mM)
50	$5,1 \times 10^{-3}$	2,0
100	0,28	1,7

- a) calculer  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour la réaction de repliement en supposant que ces valeurs sont indépendantes de la température;
- b) calculer  $\Delta G^\circ$  pour le repliement de la ribonucléase A à 25 °C. Ce processus est-il spontané dans des conditions d'état standard à cette température?

- c) calculer la température de la dénaturation de la ribonucléase A dans des conditions d'état standard?
- 6) Soit la réaction catalysée par l'hexokinase :
- $$\text{ATP} + \text{glucose} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{glucose-6-phosphate}$$
- Un mélange contenant de l'ATP 40 mM et du glucose 20 mM est incubé avec l'hexokinase à pH 7 et 25 °C. Calculez les concentrations à l'équilibre des substrats et des produits.
- 7) Les concentrations intracellulaires normales en ATP, ADP et P<sub>i</sub> sont respectivement 5,0, 0,5, 1,0 mM. À pH 7 et 25 °C :
- Quelle est l'énergie libre d'hydrolyse de l'ATP à ces concentrations?
  - Pour la réaction catalysée par la créatine kinase :
 
$$\text{créatine} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{phosphocréatine} + \text{ADP}$$
 Calculez le rapport [phosphocréatine]/[créatine] à l'équilibre en supposant que les concentrations en ATP et ADP sont celles indiquées ci-dessus.
  - Quelle devrait être la valeur du rapport [ATP]/[ADP] pour qu'à l'équilibre le rapport [phosphocréatine]/[créatine] = 1?
  - En supposant que la concentration de P<sub>i</sub> reste égale à 1,0 mM, quelle serait l'énergie libre de l'hydrolyse de l'ATP dans ces dernières conditions?
  - Pour la réaction en équilibre catalysée par l'adénylate kinase
 
$$2 \text{ADP} \rightleftharpoons \text{ATP} + \text{AMP}$$
 Calculez la concentration en AMP.
  - Calculez la concentration en AMP si l'énergie libre d'hydrolyse de l'ATP en ADP et P<sub>i</sub> est égale à -55 kJ mol<sup>-1</sup> en supposant que [P<sub>i</sub>] et ([ATP]+[ADP]) restent constantes.
- 8) Calculez le ΔG°' pour les paires de demi-réactions suivantes à pH 7 et 25°C. Établissez une réaction globale équilibrée et indiquez dans quel sens elle se fait spontanément dans les conditions standard.
- (H<sup>+</sup> / ½ H<sub>2</sub>) et (½ O<sub>2</sub> + 2 H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O)
  - (Pyruvate<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> / lactate<sup>-</sup>) et (NAD<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> / NADH)
- 9) Pour les bactéries anaérobies, l'accepteur final d'électrons est une molécule autre que l'oxygène. Toute paire d'oxydo-réduction utilisée comme source d'énergie libre métabolique doit fournir suffisamment d'énergie libre pour former de l'ATP à partir d'ADP et de P<sub>i</sub>. Indiquez, parmi les paires d'oxydo-réduction suivantes, celles qui sont suffisamment exergoniques pour permettre à des bactéries bien équipées, de les utiliser comme source majeure d'énergie. Supposez que la réaction d'oxydo-réduction qui forment de l'ATP mettent en jeu deux électrons et que ΔE° = ΔE°'.
- Éthanol + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

- b) Fumarate<sup>-</sup> + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
- c) H<sub>2</sub> + S
- d) Acétaldéhyde + acétaldéhyde

10) Une réaction non-spontanée pourrait se faire une fois couplée à une réaction spontanée. La formation de la glutamine à partir des ions du glutamate et d'ammonium requiert 14,2 kJ·mol<sup>-1</sup> d'énergie libre. Cette réaction est couplée à l'hydrolyse de l'ATP en ADP, catalysée par l'enzyme glutamine synthase.

- a) Dans les conditions physiologiques standard, l'hydrolyse de l'ATP poussera-t-elle la formation de la glutamine?
- b) Combien de moles d'ATP faut-il hydrolyser pour former 1 mol de la glutamine?

11) On dira que l'absorption maximale de la chlorophylle *b* est à 450 nm.

- a) Calculez l'énergie (E) d'une mole de photons à cette longueur d'onde.
- b) Théoriquement, combien de moles d'ATP pourront être synthétisés en utilisant cette énergie?

12) Quelle série des données représentent plus probablement une interaction coopérative avec une protéine oligomérique?

a)

[Ligand] mM	Y
0,1	0,3
0,2	0,5
0,4	0,7
0,7	0,9

b)

[Ligand] mM	Y
0,2	0,1
0,3	0,3
0,4	0,6
0,6	0,8